

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-306456

(43)Date of publication of application : 11.12.1989

(51)Int.CI. C08L 33/04  
C08J 3/24  
C08L 77/00

(21)Application number : 01-088176 (71)Applicant : MONSANTO CO

(22)Date of filing : 10.04.1989 (72)Inventor : PATEL RAMAN

(30)Priority

Priority number : 88 179816 Priority date : 11.04.1988 Priority country : US

## (54) SOLVENT LOW SWELLABLE THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION STABLE AT HIGH TEMPERATURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a thermoplastic elastomer composition having a low swelling property to solvent under high temperature by blending a polyamide, and a cross-linking acrylic ester copolymer rubber.

**CONSTITUTION:** (A) 10-60 parts, preferably not more than 55 parts of thermoplastic polyamide resin composed of nylon 6, nylon 66 or a mixture or a copolymer of these, and (B) a covalent bond-cross-linking acrylic rubber (copolymer of ethylene, an alkyl acrylate, and an unsaturated carboxylic acid), having an acid group, a hydroxyl group or an epoxy group at a cross-linking position, are blended. More than 50% of the rubber is not extracted in a composition.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A) 平1-306456

⑤ Int. Cl. <sup>1</sup>	識別記号	府内整理番号	⑩ 公開 平成1年(1989)12月11日
C 08 L 33/04	L J E	7311-4 J	
C 08 J 3/24		8115-4 F	
C 08 L 77/00	L Q S	7038-4 J 番査請求 未請求 請求項の数 30 (全15頁)	

⑥ 発明の名称 高温で安定な溶剤低膨潤性の熱可塑性エラストマー組成物

⑦ 特願 平1-88176

⑧ 出願 平1(1989)4月10日

優先権主張 ⑨ 1988年4月11日 ⑩ 米国(US) ⑪ 179,816

⑪ 発明者 ラマン バテル アメリカ合衆国, 44313 オハイオ, アクロン, サン ヴ  
アレー ドライヴ 578

⑫ 出願人 モンサント カンパニー アメリカ合衆国, 63167 メズーリ, セントルイス, ノー  
ス リンドバーグ ブルバード 800

⑬ 代理人 弁理士 岡部 正夫 外6名

明細書

1. 発明の名称

高温で安定な溶剤低膨潤性の熱可塑性エラ  
ストマー組成物

2. 特許請求の範囲

1. 热可塑性ポリアミド樹脂および共有結合性  
架橋アクリルゴムの配合物を含む熱可塑性エ  
ラストマー組成物。
2. 前記ポリアミド樹脂がナイロン6、ナイロン  
66あるいはこれらの混合物または共重合  
体を含む請求項1記載の組成物。
3. 前記ゴムの約50%より多くが抽出できな  
い請求項1記載の組成物。
4. 前記ゴムが、架橋部位として酸基、ヒドロ  
キシル基またはエポキシ基を有する請求項1  
記載の組成物。
5. 前記ポリアミドが、ナイロン6、ナイロン  
66あるいはこれらの混合物または共重合体  
を含む請求項4記載の組成物。
6. 前記ゴムの約50%より多くが抽出できな  
い請求項1記載の組成物。

い請求項4記載の組成物。

7. 前記アクリルゴムがオレフィン/アクリル  
酸エステルの共重合体ゴムである請求項1記  
載の組成物。
8. 前記ポリアミドがナイロン6、ナイロン  
66あるいはこれらの混合物または共重合体  
を含む請求項7記載の組成物。
9. 前記ゴムの約50%より多くが抽出できな  
い請求項8記載の組成物。
10. 前記ゴムが、約0.1ないし25モル%の  
カルボン酸を含む請求項9記載の組成物。
11. 前記共重合体ゴムがポリアミンにより共有  
結合的架橋されている請求項10記載の組成  
物。
12. 前記ゴムがエチレン、アクリル酸アルキル  
および不飽和カルボン酸の共重合体を含む請  
求項11記載の組成物。
13. 前記組成物が、ゴムおよびポリアミド樹脂  
100部に対して前記のポリアミド樹脂を約  
10ないし60部含む請求項12記載の組成  
物。

## 特開平1-306456 (2)

物。

14. 前記組成物が、ゴムおよびポリアミド樹脂100部に対して約55部より少ないポリアミド樹脂を含む請求項13記載の組成物。
15. 前記ポリアミド樹脂にほぼ相当する重量部までの粒状の充填剤をさらに含む請求項14記載の組成物。
16. 前記組成物にほぼ相当する重量部までの可塑剤をさらに含む請求項14記載の組成物。
17. 前記ゴムの約30%より多くが抽出できない請求項14記載の組成物。
18. 前記ゴムの約20%より多くが抽出できない請求項17記載の組成物。
19. ポリアミド樹脂および共有結合性架橋した酸含有アクリル酸エステル／オレフィン共重合体ゴムの配合物を含む弹性熱可塑性樹脂組成物。
20. 前記ゴムが、ポリアミンにより共有結合的に架橋されている請求項19記載の組成物。
21. 前記ポリアミドが、ナイロン66を含む請求項20記載の組成物。
22. 前記ゴムが、約0.1ないし25モル%のカルボン酸を含む請求項21記載の組成物。
23. 前記ゴムが、エチレン、アクリル酸アルキルおよび不飽和カルボン酸の共重合体を含む請求項22記載の組成物。
24. 前記ゴムの約30%より多くが抽出できない請求項23記載の組成物。
25. 前記の配合物が、ゴムおよびポリアミドの100部に対して約10ないし60部の前記ポリアミドを含む請求項24記載の組成物。
26. 前記ポリアミド樹脂がナイロン6を含む請求項19記載の組成物。
27. 前記ゴムが、約0.1ないし25モル%のカルボン酸を含む請求項26記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温下で溶剤低膨潤性の熱可塑性エラストマー組成物に関するものであり、より詳しくは、ポリアミドおよび架橋アクリル酸をエステル共重合体ゴムを含む熱可塑性エラストマーに関するものである。

本特許明細書においては、特記しない限りすべての温度はセルシウス温度である。熱可塑性樹脂は、その融点または軟化点以上の温度において成形もしくは造形および再加工ができる組成物である。熱可塑性エラストマーは、熱可塑性とゴム弹性の両方の性質を有する材料である。すなわちこの材料は、熱可塑性樹脂として加工ができるが、エラストマー共通の物性を有しているものである。熱可塑性エラストマーを造形するには、通常の加硫ゴムが必要としている時間のかかる硬化段階を要せず、抽出成形、射出成形または圧縮成形により行なうことができる。加硫に要する時間がなくなるため、明らかに製造上の利点が生ずる。さらに熱可塑性エラストマーは、再加工に際し

## 特開平1-306456(3)

て再生の必要がなく、その上加热融着が行なえる。

無極性ゴム、例えばポリブタジエン、スチレンとブタジエンのランダム、グラフトおよびブロック共重合体、E P D Mゴム、天然ゴム、ポリイソブレンなどは、ポリブロブレン、ポリエチレンおよびポリスチレンのような無極性熱可塑性樹脂と容易に配合することができる。無極性の不飽和度の高いゴムは一般に温度が125°以上では使用されていない。また無極性熱可塑性樹脂は融点が低く、例えば結晶性ポリエチレンは約120°、結晶性ポリブロビレンは約170°、ポリスチレンは約105°である。無極性不飽和ゴムと熱可塑性樹脂を基材とする熱可塑性エラストマーは、高温での適用において所望の性質を達成するためには、一般に安定剤を含んでいる。例えば、米国特許第4,104,210号、第4,130,535号および第4,311,628号明細書に記載されているようなジエンまたはE P D Mゴムとポリオレフィンの配合物を基材としている既知の熱

リアクリレート、ポリカーボネートと配合することができる。より望ましい熱可塑性樹脂の多くはその融点が高く、例えばナイロンの融点は約225°である。多くの好みの極性ゴムは、融点の高い熱可塑性樹脂と長時間溶融配合すると分解する傾向があるため、最適の性質を有する熱可塑性エラストマー組成物を得ることができない。

幸いにもある種の極性アクリルゴムは例外的に熱に安定で、熱可塑性樹脂との配合に使用することができる。このようなゴムとしては、エチレン／アクリル酸アルキルエステル共重合体ゴム、およびこれを官能化、例えば酸変性した誘導体を含むアクリル酸エステル共重合体ゴムが挙げられる。例えば米国特許第4,310,638号、第4,327,199号および第4,473,683号明細書は、極性熱可塑性樹脂、すなわちポリアミド、ポリエステルおよびスチレン系重合体それぞれと、中和、すなわち酸化マグネシウムまたは酸化亜鉛でイオン架橋した陰含有アクリル酸エ

可塑性エラストマーは、一般に約120°以下の温度で使用されている。

無極性ゴムは、膨潤したり、そのため性能特性が低下するのを避けるため、自動車のトランスマッキション液、モーター油、不凍液等に長時間暴露しないような用途に一般に使用されている。とくに適用温度が約125°以下においては、これらに対する耐膨潤性は極性ゴム、例えば、ニトリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、ネオブレンなどを使用して達成することができる。極性ゴムは一般に、ポリブロビレンのような無極性熱可塑性樹脂とは混合しないため、通常相溶化が必要になる。例えば米国特許第4,555,546号には、ポリオレフィン、硬化アクリル酸エステル共重合体ゴムおよびポリオレフィン相溶化セグメントとゴム相溶化セグメントを有するグラフト共重合体の配合物が記載されている。

また、米国特許第4,141,863号明細書に記載されているように、極性ゴムは、極性熱可塑性樹脂、例えばポリアミド、ポリエステル、ポ

ステル共重合体ゴムとの配合を明示している。このような配合物は、熱安定性を向上させるが、とくにイオン架橋結合が不安定になる高温では膨潤し易くなる。

本発明は、ポリエステル樹脂と共有結合性架橋アクリルゴムの配合物を含む熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。このような配合物としては、ゴム対ポリアミドの重量比が約9:1ないし約4:6にあるのが好み。かかる熱可塑性エラストマー組成物は優れた高温寸法安定性を示し、また非常に高い耐溶剤膨潤性を示すものである。好みの実施態様において、かかるゴムとしては、例えば多官能性共有結合性架橋剤によって効的に架橋された官能性オレフィン／アクリル酸エステル共重合体ゴムが有利である。好みの実施態様において、ポリアミドとしては、ポリカブロラクタム（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンジジバミド（ナイロン66）、又はそれらの配合物又はコポリマーが有利である。本特許明細書において使用する「極性樹脂」なる用語は、ゴ

## 特開平1-306456 (4)

ム様弾性を示す。すなわち残留伸びとして約60%より少ない、好ましくは約50%より少ない残留伸びを有する熱可塑性組成物を称するものである。

ポリアミド樹脂

適当な熱可塑性ポリアミド樹脂としては、重合体鎖中に反復アミド単位を有するホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーを含む熱可塑性結晶性または非晶質の高分子量固体重合体が含まれる。織維形成および成形クレードナイロンはとともにポリアミド樹脂として適している。軟化点または融点が100°以上の中販のナイロンが本発明を実施するのに有利に使用できる。軟化点または融点が160°ないし280°の間にあるようなナイロンが好ましい。適当なポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ポリブロピオラクタム(ナイロン3)、ポリエナントラクタム(ナイロン7)、ポリカブリルラクタム(ナイロン8)、ポリラウリルラクタム(ナイロン12)な

Science and Technology』第2版、第11巻、315~476頁に記載されている。本発明に使用される好ましいポリアミド樹脂はナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6, 6、ナイロン6, 9、ナイロン6, 10およびナイロン6/6, 6である。

アクリルゴム

本発明の熱可塑性エラストマー組成物に有利に使用できるアクリルゴムは、ポリアクリレートゴム、アクリル酸エステル共重合体ゴムなどの、加硫すなわち架橋ができるアクリルゴムを含むものである。適当なポリアクリルゴムは「ラバーワールドブルーブック(Rubber World Blue Book)」1987年版、393~394頁に記載されており、架橋部位として、官能基、例えば酸基、ヒドロキシ基、エポキシ基またはその他の官能基を有するものであり、これに代るものとしては、酸基架橋部位がゴム内で例えばエステル基の部分加水分解により発生することのできるものである。多くの実施態様において、オレフィン/アクリル酸

などのようなポリラクタム；ポリアミノウンデカン酸(ナイロン11)のようなアミノ酸のホモポリマー；ポリビロジノン(ナイロン4)；ナイロン6, 6、ポリテトラメチレンアジポアミド(ナイロン4, 6)、ポリテトラメチレンオキザルアミド(ナイロン4, 2)、ポリヘキサメチレンアゼルアミド(ナイロン6, 9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6, 10)、ポリヘキサメチレンニソフタルアミド(ナイロン6, 1)、ポリヘキサメチレンドデカン酸(ナイロン6, 12)などのようなジカルボン酸とジアミンとのコポリマー；芳香族および部分的芳香族ポリアミド；カブロラクタムおよびヘキサメチレンアジポアミドのようなコポリアミド(ナイロン6/6, 6)または例えばナイロン6/6, 6/6, 10のターポリアミド；ポリエーテルポリアミドのようなブロックコポリマーまたはこれらの混合物が挙げられる。その他ポリアミドとして適している例としては、参照することによってここにその内容を組み入れた「Encyclopedia of Polymer

エステル共重合体ゴムが好ましい。このようなゴムとしては少なくとも1種類の $\alpha$ -オレフィンと、少なくとも1種類の $C_4$ ~ $C_{10}$ アルキル(メタ)クリレート(アクリレート又はメタクリレート)、および必要により架橋部位を付与することのできる少量の不飽和官能化単量体を重合して製造した重合体が挙げられる。かかる官能化単量体は、酸基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアート基、アミン基、オキサゾリン基、ジエン基またはその他の反応性基を含むことができる。このような官能性単量体が存在しない場合は、架橋部位を、例えばゴムのエステル基の部分加水分解により発生させることができる。このような共重合体ゴムの重合に適した $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ベンテン、ヘブテン、オクテンなどこれららの混合物が含まれるが、 $C_4$ ~ $C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、エチレンが多くの場合最も好ましい。アルケンと共重合させるのに適したアルキル(メタ)クリレートは、アクリル酸メチ

特開平1-306456(5)

ル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $\gamma$ -ブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチルなどとそれらの混合物が含まれる。C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル(メタ)アクリレートが多くの場合好ましく、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル(メタ)クリレートが多くの場合最も好ましい。多くの場合、好ましいオレフィン/アクリル酸エステル共重合体ゴムは、例えば(メタ)クリル酸またはマレイン酸から誘導された、例えば無水マレイン酸から誘導された酸無水物単位、あるいは例えばマレイン酸モノエチルから誘導された部分エステル単位のような不飽和カルボン酸単体単位を含んでいる。多くの場合、好ましいオレフィン/アクリル酸エステル共重合体ゴムは、エチレン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルアクリレートおよび酸性単体単位のターポリマーであり、かかるターポリマーでより好ましいものは、エチレンを少なくとも約30モル%、アクリル酸メチルを約10ないし69.5モル%、およびマレイン

ポリエステルプレポリマーのようなイソシアナート類、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのようなエポキシド類及びトリスヒドロメチルアミノメタンのような1より多くの種類の酸反応性官能基を含む化合物が含まれる。他の共有結合性架橋剤はネオアルコキシトリ[N-エチルアミノエチルアミノチタナイト]のような有機リガンドで錯化された金属を含む。好ましい架橋剤、例えばアミン、はポリアミド樹脂と強くは相互に作用しない。一般に、架橋剤の使用量は、アクリルゴムや架橋剤の分子量に依存するが、アクリルゴムの約15重量%を超えない量である。架橋剤の好ましい使用量は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の所望の性質を最適にするために通常の実験を行なうことにより容易に決定できるものである。イソシアネート及びエポキシのような架橋剤の場合には、それはポリアミド樹脂と相互に作用することができるが、ポリアミド樹脂の過度の架橋を避けるために少量の架橋剤を使用することが一般に望ましい。架橋剤の量および架橋の程度

酸モノエチルを約0.5ないし10モル%含むものである。すべての場合、アクリルゴムは本質的に非結晶性で、ガラス転移温度が室温以下、すなわち約23°以下のが好ましい。

#### 架橋剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物に使用する架橋剤は、アクリルゴムの反応性官能基と共有結合することによりゴムを硬化、すなわちゴムを架橋するのに選択された多官能性化合物、すなわち少なくとも二官能性化合物である。ゴムが、例えばアクリル酸またはマレイン酸単位から誘導されたカルボキシ官能基を有している場合、共有結合性架橋剤としては、ヒドロキシル、アミン、イソシアネート、エポキシまたはその他の酸反応性官能基を有する化合物を使用するのが有利である。効果的な架橋剤としては、ビスフェノールAのようなジオール類、ベンタエリトリトールのようなポリオール類、メチレンジアニリン、ジフェニルグアニジンなどのようなアミン類、トルエンジイソシアネート、ソシアネートを末端基とする

は、熱可塑性エラストマー組成物から抽出できるゴムの量によって特徴づけられる。本明細書で使用する「抽出性」という語は、熱可塑性ポリアミド樹脂と、共有結合性架橋アクリルゴムの配合物を含む熱可塑性エラストマー組成物から抽出できるゴムを指している。ゴムは例えば架橋剤量が少ないためおよび/またはゴムが非架橋性フラクションを含んでいるため抽出することができる。抽出性ゴムは、熱可塑性エラストマー組成物のプレスドフィルム(約0.2mm)を、溶剤中(23°C)に48時間浸漬した後の重量損失により便利に測定できる。この際使用する溶剤としては、ゴムはほぼ溶解するが、ポリアミドはほぼ不溶解の溶剤が選ばれる。このような溶剤としては、ジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフランなどが含まれる。いくつかの好ましい熱可塑性エラストマー組成物は、例えば熱的加硫による架橋後、ゴムの約50%以上が抽出できないよう十分な架橋剤を含むものが挙げられる。その他の組成物にあっては、ゴムの約30%以上が抽出

## 特開平1-306456(6)

できないときにより望ましい性質が得られる。さらにその他の組成物にあっては、ゴムの約20%以上が抽出できないときに望ましい性質が得られる。

可塑剤

本発明のある実施態様においては、熱可塑性エラストマー組成物は、ポリアミド対ゴムの比率を拡大してもなおゴム弾性を保持するような可塑剤をも含むものである。例えば、可塑剤を添加しない場合には、ゴム対ポリアミドの比は、ゴム状弾性を失わないためには、約4:6より小さくすることはできないが、可塑剤を添加すると、ポリアミド重量を増加することができる。さらに、本発明のある好ましい実施態様にあっては、可塑剤を組み込むことにより、組成物の耐油膨潤性、熱安定性を向上し、またヒステリシス、コストおよび永久ひずみを低減することができる。一般に可塑剤の量は、添加する場合、組成物に対して約10ないし50重量部である。適当な可塑剤はポリアミド樹脂と非反応性でありそしてジシクロヘキシ

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の性質は、耐油膨潤性を改善する粘土、シリカ、タルク等のような充填剤を添加することにより向上することができる。このような充填剤は、とくにポリエスチルが高い結晶性を有する場合、組成物が剛性になり過ぎないようにゴム相に組み込むのが好ましい。その他の成分としては、カーボンブラック、酸化チタン、顔料、酸化亜鉛、ステアリン酸、促進剤、安定剤、分解防止剤、加工助剤、早期加硫抑制剤、難燃剤、カップリング剤などのように熱可塑性樹脂やゴムの配合に通常使用されるものが使用できる。充填剤の添加時期により、例えばアクリルゴムの加硫前か加硫後かにより性質が影響をうける。引張り強さを向上するカーボンブラックは、動的加硫前、例えばアクリルゴムのマスターバッチに添加するのが望ましい。安定剤は、油による膨潤性を低下させるため動的加硫後に添加するのがしばしば望ましい。望ましい充填剤添加量や添加方法については、例えばゴム及びポリエスチル及び他の成分の重量部についてま

ルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレートおよびベンジルフタレートのようなフタル酸エステル：トリプトキシエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェートおよびトリフェニルホスフェートのようなリン酸エステル：C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキルドリメリテートのようなトリメリット酸エステル：N-シクロヘキシル-ρ-トルエンスルホニアミド、N-エチル-ρ-ο、ρ-トルエンスルホニアミドおよびρ-トルエンスルホニアミドのようなスルホニアミド、および液体オリゴマー可塑剤を含む。好ましい可塑剤は、ポリエスチルの通常の溶融温度において揮散しないような低揮発性の液体のものである。トリメリット酸エステルは低揮発性で一般に好ましい可塑剤の例として挙げることができる。

充填剤

で、下記の実施例を説明している教示をもとに当業者による通常の実験を行なえば配合について容易に確認することができる。

熱可塑性エラストマー組成物の製造

加硫性ゴムは、未加硫状態では熱可塑性を有するが、硬化して加工不能の状態になるため熱硬化性として分類されることが多い。本発明の改善された熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性として加工することができ、好ましくは、ポリエスチル樹脂と加硫性ゴムとの配合物をゴムを架橋するための時間と温度の条件下で処理することにより製造される。本発明の熱可塑性組成物を得、熱硬化性組成物を生成させないために、前記の配合物の素練りと硬化を同時に行なうのが有利である。従って、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ポリアミドの融点より高い温度で加硫性アクリルゴムとポリアミド樹脂の混合物を配合し、通常の素練り装置、例えばラバーミル、プラベンドーミキサー、バンパリーミキサーまたは二軸スクリュー型連結混合押出機のような混合押出機を

## 特開平1-306456(7)

用いて、架橋を行なうのに十分な温度で配合物を絶えず素練りしながら架橋剤を添加することによって製造するのが好ましい。ポリアミドと加硫性ゴムは、樹脂が軟化するのに十分な温度か、もっと普通にはポリエステル樹脂の融点より高い温度で混合する。架橋剤は、多くの場合、溶融したポリアミド樹脂と加硫性ゴムがよく混合してから配合する。硬化の遅い硬化剤または速効性硬化剤を使用するような場合には、ポリアミド樹脂とゴムが十分に溶融混合する前に架橋剤を添加することができる。加硫温度に加熱し素練りを行なうことにより、一般に2~3分またはそれ以下で十分に架橋の形成が完了する。もっと短時間で加硫したい場合には、より高温を採用してもよい。素練りは、組成物が最高のコンシスティンシイに達した後、ミキサーのトルクが最高となった後、さらに短時間続けるのが好ましい。典型的には、混合時間として約0.5ないし30分間で十分である。

架橋形成のための適当な温度範囲は、ポリアミ

ドとゴムの成分、分解防止剤の添加の有無および混合時間により最高温度はいくらか異なるが、ポリアミド樹脂の融点からゴムの分解温度の約100°ないし350°の範囲にある。典型的にはこの温度範囲は約150°ないし300°である。好ましい温度範囲は約180°ないし280°である。熱可塑性組成物を得るために、混合は実質的な架橋が起るまでは中断することなく続けて行なうことが大切である。混合を停止して後架橋がかなり行なわれるようになると、熱硬化性の加工不能な組成物となる可能性がある。本発明の改善された製品を製造するために、その適用性を決定するには、入手できるポリアミド樹脂、加硫性アクリルゴムおよび架橋剤を利用して当業者が2,3の簡単な実験を行なうだけで十分である。

ドとゴムの成分、分解防止剤の添加の有無および混合時間により最高温度はいくらか異なるが、ポリアミド樹脂の融点からゴムの分解温度の約100°ないし350°の範囲にある。典型的にはこの温度範囲は約150°ないし300°である。好ましい温度範囲は約180°ないし280°である。熱可塑性組成物を得るために、混合は実質的な架橋が起るまでは中断することなく続けて行なうことが大切である。混合を停止して後架橋がかなり行なわれるようになると、熱硬化性の加工不能な組成物となる可能性がある。本発明の改善された製品を製造するために、その適用性を決定するには、入手できるポリアミド樹脂、加硫性アクリルゴムおよび架橋剤を利用して当業者が2,3の簡単な実験を行なうだけで十分である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造するための方法としては、ポリアミドとアクリルゴムの配合物を動的加硫する以外の方法も利用することができる。例えば、ポリアミド樹脂を加えな

エラストマー組成物の特性は、ゴムとポリアミドの相対比率、ならびに組成物の硬化が動的で行なわれたか静的に行なわれたかに依存する。静的硬化を行なう場合には、ゴムおよびポリアミド100重量部に対して硬化したアクリルゴムを30重量部より多く含んでいる配合物は熱硬化組成物となる。これに対して、動的硬化を行なう場合には、ゴムおよびポリアミド100重量部に対して硬化したアクリルゴムを90重量部まで含有している配合物でも一般的に熱可塑性組成物となる。このようにゴム量が多い組成物が部分的に架橋された場合は、ゴムとポリエステルは共連続相(co-continuous phase)を含むことができる。一般に、ゴムおよびポリアミド100部に対して硬化したアクリルゴムを約40部またはそれ以上含む組成物は、熱可塑性及び弹性樹脂である。さらに、ゴムおよびポリアミド100部に対して硬化したアクリルゴムを約35部より少なく含有している可塑化していない組成物は、強化熱可塑性樹脂であると考えることができる。

硬化したアクリルゴムを含有している熱可塑性

## 特開平1-306456 (8)

配合物の相対比率が組成物の特性に及ぼす影響については、ポリアミドやアクリルゴムの種類、充填剤、可塑剤およびその他の成分の添加の有無、ゴムの硬化度のような多数の因子によりその限界が変るので正確に明示することはできない。勿論、本発明組成物の性質は、通常、ポリアミド、アクリルゴムおよびこれらの配合物を配合する際に添加する成分により変性できることは判かる。この配合や効的加硫に関するその他の情報については、ここに参照することによってその内容を組入れた米国特許第4,104,210号、第4,130,535号および第4,141,863号明細書に記載されている。

本明細書で使用する「配合物」とは、架橋したゴムの小粒子がポリアミドマトリックス中に均一に分散したものから、ポリアミドと部分的に架橋したゴムの共連続相までの範囲にある混合物を意味する。ポリアミド、例えばナイロン6及び硬化したアクリルゴム、例えばアクリル酸エステル共重合体ゴムをポリアミド全体に分散した小粒子の

パスカル (M Pa) で示す。100%伸びでの引張モジュラス (M100) と300%伸びでの引張モジュラス (M300) をM Paで示す。極限伸び (UE) は破断時の伸びで、試験片のもとの長さに対する百分率で表わす。硬さ (H) はショアA硬さ (A) またはショアD硬さ (D) で表わす。残留伸び (TS) は、試験片を引き伸ばし、もとの長さの2倍で10分間保持し、次に収縮させた後に残る伸びであり、TSは収縮させて10分後のもとの長さに対する伸び率 (%) を測定したものである。油膨潤 (OS) は、ASTM試験法D471に従って測定する。OSは、試験片を熱い油に浸漬したときの質量増を、もとの質量に対する百分率 (%) で表わしたものである。例えば括弧内の温度またはその他の方法で示していない限り、試験片は150°でASTM指定油No.3に70時間浸漬した。低温脆化点 (LTB) は、ASTM試験法D746に従って測定する。このLTBは、試験片が衝撃による脆性破損で破損したときの温度でセルシウス度で示す。

形で含む、効的加硫で製造された組成物が好ましい。このようなゴムとポリアミドが、ゴムとポリアミド100部に対してポリアミドが20ないし60部の範囲で含まれているような組成物がとくに好ましく、さらにポリアミドが約55部より少ない組成物がより好ましい。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、各種の成形品、押出成形品またはカレンダー加工品を製造するのに使用できる。かかる組成物の性質は、組成物の比率で変化し、この比率を変えることにより広範囲にわたる性質を簡単に得ることができる。

本発明の特定の実施態様及び熱可塑性エラストマー組成物の特徴を下記に説明するが、本発明の範囲を何等限定するものではない。本発明の組成物の引張性質は、ASTM試験法D638に従って測定した。特記しない限り、試験片は引張試験機により、1分間当たり50.8cm (20インチ) の速度で破壊するまで引張った。極限引張応力 (UTS) は破断時の引張強さで、単位はメガ

実施例で使用した材料は略語で表わしたが、これらは下記のとおりである。

ポリアミド

PA-1: アライドーシグナル (Allied-Signal) 製ナイロン6、カプロン (Capron) 8202NL

PA-1C: アライドーシグナル製ナイロン6、カプロン8202C

PA-2: リルサン社 (Rilsan Corp.) 製ナイロン11、リルサンBMNO

PA-3: エムサー (Emser) インダストリーズ製ナイロン12、グリルアミド (Grilamid) L20G

PA-4: デュボン製ナイロン6、6、ザイテル (Zytel) 101

PA-5: モンサント製ナイロン6、9、バイグイン (Vydene) 60H

PA-6: ナイロン6/6、6 (融点213°)

PA-7: デュボン製ナイロン6/6、6/6、10、エルバミド (Elvamide) 8064

特開平1-306456 (9)

P A - 8 : デュポン製ナイロンポリマー、ザイテル 103 L

P A - 9 : リルサン社製ナイロンブロックコポリエスチル、リルサン 6312

#### アクリルゴム

R - 1 : デュポン製エチレン約 73 モル%、アクリル酸メチル約 26 モル% およびカルボン酸約 1 モル% のターポリマー (100% 品)、V A M A C - G

R - 2 : V A M A C - G 100 部、ヒュームドシリカ 20 部ならびに安定剤および加工助剤 3 部のマスターバッチ、V A M A C - 123

#### 基盤剤

X L - 1 : アンガス (Angus) ケミカルカンパニー 製、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン

X L - 2 : ケンリッチ (Kenrich) ベトロケミカル 製、ネオアルコキシトリ [N-エチルアミノエチルアミノ] チタナイト、L

#### ノックス 1425 の混合物

S - 2 : エチル社製エタノックス (Ethanox) 330 の 0.4 重量部、ステアリン酸カルシウム の 0.3 重量部およびシンシンナティミラクロン (Cincinnati Milacron) 製カーブスクープ、(Carbstab) ジステアリルチオジプロピオネットの 0.2 重量部の混合物

#### 加工助剤 :

M g S : ステクリン酸マグネシウム

Z U N : デュポン製未中和アルコールホスフェート潤滑剤、ゼレック (Zelec) U N

S A M : ビス (ヒーピチルアミノシクロヘキシル) メタン

#### 充填剤

F - 1 : マルバーン (Malvern) ミネラルズ製シリカ、ノバカップ (Novakup) L 207 A

F - 2 : バージャス (Burgess) ピグメント社製粘土、バージャス 2211

F - 3 : ハードウイック (Hardwick) 製炭酸カルシ

I C A - 44

X L - 3 : オリン (Olin) ケミカルズ製、4, 4' - メチレンジアニリン

X L - 4 : アルドリッヒ (Aldrich) ケミカルカンパニー製、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルアミン)

X L - 5 : アルドリッヒケミカルカンパニー製、N - (2-アミノエチル) - ビペラジン

X L - 6 : メルク製酸化マグネシウム、マグライト (Maglite) D

X L - 7 : モベイ製、イソシアートを末端基とするポリエステルブレポリマー、モンジュール (Mondur) E - 501、約 19% N C O

#### 安定剤

S - 1 : チバガイギイ製酸化防止剤、0.4 重量部のイルガノックス (Irganox) 1024、0.3 重量部のキマソープ (Chimassorb) 944 LD および 0.2 重量部のイルガ

#### ウム

スタンホワイト (Stan-white) 500

#### 可塑剤

P - 1 : モンサントケミカル社製、トリメリット酸アルキル可塑剤、サンチサイザー (Sanitizer) 79 - TM

P - 2 : モンサントケミカル社製、0. P - トルエンスルホンアミド可塑剤、サンチサイザー 9

P - 3 : モンサントケミカル社製、イソデシルジフェニルホスフェート可塑剤、サンチサイザー 148

#### 実施例 1

本実施例は、ポリアミド P A - 1、アクリル酸エステル共重合体ゴム R - 1 およびいろいろな量のトリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン架橋剤 X L - 1 を含む本発明の熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。組成物質、例えば溶剤で抽出されるゴム量で表わされる柔軟度を調整することにより、諸性質の兼合いが希望

通りになっている註文通りの組成物を得ることができる。

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメクシ架橋剤を含む本発明による組成物をポリアミドPA-1とゴムR-1(ゴム100部に対して0.9部の安定剤を含んでいるもの)とを、100 rpm、240°でプラベンドーミキサーで溶融混合して調製した。3分後、架橋剤XL-1を前記配合物に添加し、最高コンシスティンシイに達した後さらに3~4分間混合を続けて動的加硫を行なった。配合生地を取り出し、冷却して後プラベンドーミキサーに戻してさらに1~2分間混合した。ついで配合生地を冷却し、250°で圧縮成形した。試験片の引張性質は、T-500張力計で1分間50.8cm(20インチ)の速度で測定した。架橋度を、各組成物のプレスドフィルムについて測定した。厚さ0.2mmのプレスドフィルムを約23°のジクロロメタンに約48時間没漬した。抽出できるゴム(抽出分)量は、組成物の重量損失を、組成物中のもとのゴム重量で割って算

特開平1-306456(10)

出した。試験結果によれば、抽出できるゴム量が約30%を超えない組成物は、架橋が十分に行なわれており、熱可塑性エラストマー組成物として好ましい性質を有していることがわかる。

## 实施例 2

本実施例は、ゴム含有量の範囲が、例えばゴム対ポリアミドの比が9:1ないし4:6にある本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、架橋剤を含んでいないか、酸化マグネシウムのようなイオノマー性(ionomeric)架橋剤を含んでいるような従来技術の組成物と比較し、例えばUTS、UE、H、TSおよび／またはOSなどの性質が向上していることを説明するためのものである。

## 特開平1-306456 (11)

グーミキサーにより 100 r.p.m. 240° で溶融混合して調製した。2分後酸化マグネシウム、架橋剤 XL-6 とステアリン酸マグネシウムを配合物に添加し、さらに10分間混合を続けるか、最高コンシスティンシイに達して後3分間混合を続けるかして動的加硫を行なった。ついで配合生地を冷却し、1~2分間再混和して後280° で圧縮成形した。トライス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、架橋剤 XL-1、を含む本発明の組成物を、ポリアミドとゴムをブランディングミキサーにより 100 r.p.m. 240° で溶融混合して調製した。3分後架橋剤 XL-1 を配合物に添加し、最高コンシスティンシイに達した後、さらに3~4分間混合を続けて動的加硫を行なった。配合生地を取り出して冷却し、ついでブランディングミキサーに戻してさらに1~2分間混合した。つぎに配合生地を冷却して 250° で圧縮成形した。試験片の引張性質は、T-500 強力計により、1分間当たり 50.8 cm (20 インチ) の速度で測定した。

試験結果から、引張性質が加硫により向上していることがわかる。またイオノマー性架橋剤と比較すると、共有結合性架橋剤を使用することにより諸性質が向上していることもわかる。例えば、ゴム対ポリアミド比が 9:1 の組成物は、硬さが比較的低く、また多くの場合同時に油膨潤性が比較的小さくなっている。ゴム対ポリアミド比が 8:2 の組成物は硬さが比較的低い。ゴム対ポリアミド比が 8:2 またはそれ以下の組成物は油膨潤性および残留伸びとも比較的小さい。ゴム対ポリアミド比が 4:6 またはそれ以下の組成物は比較的高い引張性質を示している。

表 2 A

R-1	90	90	90	90	90
PA-1	10	10	10	10	10
XL-1	0	0	0.36	0.54	0.72
XL-6	0	0.9	0	0	0
MgS	0	0.45	0	0	0
S-2	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
UTS	0.3	11	6.7	7.2	7.9
W100	0.3	1.6	0.8	1.3	1.8
UE	370	640	580	230	200
H	18A	44A	32A	36A	36A
TS	40	3	6	4	2
OS(125)	*	94	90	78	61
OS(150)	*	137	125	97	90
OS(175)	*	153	179	117	100
抽出分	101	16	33	15	14

表 2 B

R-1	80	80	80	80	80
PA-1	20	20	20	20	20
XL-1	0	0	0.48	0.64	0.8
XL-6	0	0.8	0	0	0
MgS	0	0.4	0	0	0
S-2	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
UTS	0.3	14	7.3	8.2	8.2
W100	0.3	5.7	2.2	3.7	4.1
UE	430	450	260	190	180
H	22A	62A	44A	48A	51A
TS	40	6	2	2	2
OS(125)	*	78	72	66	57
OS(150)	*	99	91	81	72
OS(175)	*	118	109	96	86
抽出分	100	13	19	13	12

特開平1-306456 (12)

表 2 C

R-1	70	70	70	70	70
PA-2	30	30	30	30	30
XL-1	0	0	0.56	0.7	0.84
XL-6	0	1.4	0	0	0
MgS	0	0.35	0	0	0
S-2	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63

表 2 D

UTS	0.3	22	11	13	14
M100	0.4	14	5.2	6.4	8.1
UE	420	290	200	200	170
H	28A	82A	63A	70A	90A
TS	43	16	5	7	8
OS(125)	*	47	46	45	43
OS(150)	*	60	59	53	51
OS(175)	*	68	64	63	62
抽出分	100	6.5	16	11	11

表 2 E

R-1	50	50	50	50	50
PA-2	50	50	50	50	50
XL-1	0	0	0.75	0.9	0
XL-6	0	1	0	0	0
MgS	0	0.25	0	0	0
S-2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
UTS	2.7	32	29	28	UTS
M100	2.4	24	18	17	M100
UE	140	320	260	250	UE
H	72A	61D	52D	49D	H
TS	--	65	49	47	TS
OS(125)	*	18	17	17	OS(125)
OS(150)	*	29	18	20	OS(150)
OS(175)	*	36	23	24	OS(175)
抽出分	95	6.3	10	9	

表 2 F

\* 測定

特開平1-306456(13)

実施例3

本実施例は、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6,6、ナイロン6,9、混合ポリアミドPA-6、PA-7およびPA-8ならびにロックポリエーテル-ポリアミドPA-9を含む各種ポリアミドを基材とした熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。表3に示した比率で、ポリアミドと、アクリル酸エステル共重合体ゴムR-1およびトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、架橋剤、X-1、などを、実質的に実施例1および2の方法に従って組み合わせた。表3に示す試験結果から、本発明の熱可塑性エラストマー組成物が、各種のポリアミドから製造できることがわかる。

表3

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PA-1	40	0	0	0	0	0	0	0	0
PA-2	0	40	0	0	0	0	0	0	0
PA-3	0	0	40	0	0	0	0	0	0
PA-4	0	0	0	40	0	0	0	0	0
PA-5	0	0	0	0	40	0	0	0	0
PA-6	0	0	0	0	0	40	0	0	0
PA-7	0	0	0	0	0	0	40	0	0
PA-8	0	0	0	0	0	0	0	40	0
PA-9	0	0	0	0	0	0	0	0	40
XL-1	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
S-1	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
UTS	29	22	22	24	23	23	25	24	24
W100	19	12	13	17	13	12	9	17	9
UE	260	350	270	180	290	250	320	210	330
H	480	420	480	450	430	390	91A	440	88A
TS	45	50	48	28	42	28	16	25	16
OS(125)	23	21	25	22	21	25	23	22	30
OS(150)	25	30	33	25	26	29	40	29	34
OS(175)	34	61	64	26	46	47	82	33	50

実施例4

本実施例は、各種の共有結合性架橋剤で効的加硫した熱可塑性エラストマー組成物をさらに説明するためのものである。このような組成物は、イオン結合性架橋剤で効的加硫した組成物と比較すると、耐油脂潤性が向上している。各組成物は実質的に実施例1および2の方法で調製した。表4に示す試験結果により各種共有結合性架橋剤を使用することにより引張性質が高く、耐油脂潤性が大きい熱可塑性エラストマー組成物が得られることがわかる。

表4

R-1	60	60	60	60	60	60	60
PA-1C	40	40	40	40	40	40	40
XL-2	0	1.05	0	0	0	0	0
XL-3	0	0	1.05	0	0	0	0
XL-4	0	0	0	0.75	0	0	0
XL-5	0	0	0	0	0.75	0	0
XL-6	0	0	0	0	0	0	1.2
MgS	0	0	0	0	0	0	0.3
SAM	0	0	0.15	0	0	0	0
ZUN	0	0	0.3	0.3	0	0	0
S-1	0	0	0.54	0	0	0	0
S-2	0.54	0.54	0	0.54	0.54	0.54	0.54
UTS	0.3	26	26	21	24	24	20
W100	0.4	18	18	17	16	15	15
UE	1870	220	200	170	260	230	230
H	36A	45D	42D	35D	37D	87A	87A
TS	55	39	35	33	36	27	27
OS(125)	*	24	22	37	30	44	44
OS(150)	*	28	26	39	35	51	51
OS(175)	*	35	32	44	44	64	64
抽出分	96	8	7	15	11	10	10

\* 前塗

## 特開平1-306456(14)

## 実施例5

本実施例は、イソシアナートを末端基とするポリエステルプレポリマーを含む共有結合性架橋剤により効的加硫した熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。このような組成物はとくに軟らかく、残留伸びが小さく、高温における耐油膨潤性が向上する。各組成物は表5に示した比率で、実質的に実施例1および2の方法で調製した。試験結果から、未中和アルコールホスフェートを使用すると架橋度を高め、油膨潤性を低下させることがわかる。

## 表5

	60	60	60	60	60	60	60	60
R-1	60	60	60	60	60	60	60	60
PA-1C	40	40	40	40	40	40	40	40
XL-7	0	1.2	1.2	1.2	3	3	3	3
ZUN	0	0	0	0.3	0	0	0.3	0.15
MeS	0	0	0.3	0	0	0.3	0	0.15
S-2	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
UTS	0.3	5.8	7.0	16	21	10	26	20
M100	0.4	2.4	4.6	6.4	13	10	18	17
UE	1870	450	220	240	190	100	200	140
H	36A	55A	64A	65A	77A	78A	90A	77A
TS	55	10	16	3	12	破損	21	13
OS(125)	•	64	57	61	48	43	35	46
OS(150)	•	78	64	72	52	47	38	49
OS(175)	•	84	67	82	62	49	44	56
抽出分	96	55	49	30	16	23	11	17

\*崩壊性

## 実施例6

本実施例は各種充填剤を含む熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。各組成物は、充填剤と安定剤をゴムに予備混合してマスクーバッヂを作った以外は、第6表に示した比率の成分により実質的に実施例1の方法で調製した。R-2の場合は、ゴムがマスクーバッヂとして与えられる。

試験結果から充填剤を使用することにより、油膨潤性が小さいなどの望ましい諸性質を有する本発明の組成物が得られることがわかる。

## 表6

R-1	60	60	60	--
R-2	--	--	--	73.8
PA-1	40	40	40	40
XL-1	1.2	1.2	1.2	--
XL-3	--	--	--	1.2
S-2	0.54	0.54	0.54	--
F-1	12	--	--	--
F-2	--	--	12	--
F-3	--	12	--	--
UTS	24	25	25	29
M100	18	18	20	21
UE	180	190	190	180
H	460	450	480	420
TS	37	32	37	31
OS(125)	21	24	21	20
OS(150)	24	28	25	22
OS(175)	32	35	31	27

特開平1-306456 (15)

実施例 7

本実施例は、各種可塑剤を含む熱可塑性エラストマー組成物を説明するためのものである。各組成物は、可塑剤をポリアミドと共に配合物に添加した以外は、第7表に示した比率の各成分により、本質的に実施例1の方法で調製した。試験結果から、高温における油膨潤性が極めて小さい組成物を製造する上で、可塑剤が有効であることがわかる。

表 7

R-2	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8	73.8
PA-1	40	40	40	40	40	40
XL-1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
P-1	0	10	20	0	0	0
P-2	0	10	20	20	40	0
P-3	0	0	0	0	0	20
UTS	26	20	16	22	22	20
W100	22	15	12	16	10	14
UE	220	170	180	220	200	170
H	430	370	90A	390	90A	72A
TS	40	25	20	25	20	21
OS(125)	21	15	6	15	6	16
OS(150)	24	18	7	17	6	19
OS(175)	29	23	13	22	11	26

比較例

本比較例は、イオン結合性架橋剤XL-6、酸化マグネシウム、により効率的に加硫した熱可塑性エラストマー組成物は油膨潤性が大であって、高温の油では崩壊する傾向があることをさらに説明するためのものである。各組成物は、表8に示した比率の成分により、本質的に実施例1の方法で調製した。

表 8

R-1	60	60	60	60	60	60	60
PA-1	40	40	40	40	40	40	40
XL-6	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
MgS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
S-1	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
UTS	0.34	6.8	11	18	20	24	26
W100	0.83	2.5	6.9	14	15	17	19
UE	2320	400	290	280	290	300	300
H	42A	57A	70A	40D	42D	40D	40D
TS	40	10	12	44	40	27	32
OS(125)	*	61	55	47	42	33	38
OS(150)	*	79	69	55	49	44	43
OS(175)	*	*	*	58	55	50	51
抽出分	95	45	29	8	8	8	7

\*崩壊

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**